

81

Int. Cl.:

C 08 g. 41/02

Corresp. to US 3,778,407

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



32

Deutsche Kl.: 39 65, 41/02

10

11

# Offenlegungsschrift 1931 387

21

Aktenzeichen: P 19 31 387.2

22

Anmeldetag: 20. Juni 1969

43

Offenlegungstag: 23. Dezember 1970

Ausstellungspriorität: —

20

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung: FlammSchutzausrüstung für glasfaserverstärktes Polyamid

61

Zusatz zu: —

32

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Hild, Dipl.-Ing. Willi, 6703 Limburgerhof; Zahradnik, Dr. Franz;  
Zahn, Dr. Erwin; 6700 Ludwigshafen;  
Priebe, Dr. Edmund, 6710 Frankenthal

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

Unser Zeichen: O.Z. 26 225 E/Be

6700 Ludwigshafen, 19. Juni 1969.

Flammschutzausrüstung für glasfaserverstärktes Polyamid

Die vorliegende Erfindung betrifft die Flammschutzausrüstung von glasfaserverstärktem Polyamid mit rotem Phosphor.

Für eine ständig steigende Zahl von Anwendungszwecken wird von Polymeren gefordert, dass sie nach Ausschaltung der Flammwirkung nicht weiter brennen, sondern verlöschen oder sogar der Ausbreitung eines Brandes Widerstand leisten. Nicht brennbare Kunststoffe, die sich bei höheren Temperaturen ohne zu schmelzen zersetzen oder verkohlen und nicht selbständig weiterbrennen, sind z.B. Phenoplaste und Aminoplaste. Brennbare, aber nach Ausschalten der Flammwirkung verlöschende Kunststoffe sind z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylcarbazol, Polycarbonat.

Eine Sonderstellung im Brandverhalten nehmen 6- und 6,6-Polyamidformmassen ein, die nach Entfernen der Zündflamme unter Abtropfen der brennenden Schmelze verlöschen.

Werden diese niedrigviskose Schmelzen liefernden Polyamide mit Glasfasern verstärkt, so zeigen die glasfaserhaltigen Produkte ein anderes Brandverhalten. Sie brennen nach Entfernung der Zündflamme - wahrscheinlich infolge Dochtwirkung der Glasfasern - ähnlich weiter wie beispielsweise Polyolefine. Eine Brandschutzausrüstung ist deshalb bei den glasfaserverstärkten Polyamiden in gleicher Weise wünschenswert wie bei anderen, nicht selbstverlöschenden Polymeren.

Gegenstand der Erfindung sind nun selbstverlöschende, glasfaserverstärkte Formmassen auf Basis von Polyamiden, die zu wenigstens 85 % aus  $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO-}$  und/oder  $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO-}$  Bausteinen bestehen und die zusätzlich Füllstoffe und Farbstoffe enthalten können, wobei die Formmassen 0,5 bis 15 %, vorzugsweise 1 bis 8 % roten Phosphor enthalten.

Es ist bekannt, dass man durch Zufügen von rotem Phosphor eine FlammSchutzwirkung auch bei glasfaserverstärkten, thermoplastischen und duroplastischen Kunststoffen erreicht. Dennoch ist es ausserordentlich überraschend, dass die weiterbrennenden, glasfaserverstärkten Polyamide dann selbstverlöschend werden, wenn man ihnen bestimmte Mengen roten Phosphors inkorporiert, obwohl der gleiche Zusatz bei den nicht mit Glasfasern verstärkten Polyamiden das Brennen nicht beeinflusst oder sogar noch verstärkt.

Unerwartet ist darüber hinaus, dass das Selbstverlöschen bei glasfaserverstärkten 6- und 6,6-Polyamiden bereits durch sehr kleine Mengen roten Phosphors, beispielsweise zwischen 0,5 und 5 %, bewirkt wird, während bei anderen Polymeren, die mit rotem Phosphor flammwidrig ausgerüstet werden können, wie Polyepoxide oder Polyester, mindestens 10 % roter Phosphor in die Polymermasse eingearbeitet werden müssen, um eine befriedigende Wirkung zu erzielen.

Roter Phosphor wird in handelsüblichen technischen Qualitäten verwendet, die als stabilisierende Zuschläge Metalloxide und Metallsalze in Mengen bis zu 3 % enthalten können. Die Entzündungstemperatur soll nicht unter 400°C liegen. Die Einarbeitung erfolgt nach den für das Vermischen von festen Bestandteilen mit Thermoplasten üblichen Verfahren, z.B. mittels ein- oder zweiwelligen Extrudern, Spritzgussmaschinen, Walzenmischern u.a., in der Weise, dass der rote Phosphor in der fertigen Mischung als heterogene Phase gleichmässig verteilt vorliegt. Die mittlere Grösse der im Polyamid verteilten Phosphorpartikeln soll zwischen 0,0005 und 0,5 mm, vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,15 mm Durchmesser liegen.

Um den aus der Formmasse herzustellenden Körpern eine gefällige Farbe zu geben, werden farbgebende Stoffe, wie z.B. Ruß und andere Pigmente, in einer der zu erzielenden Farbtönung entsprechenden Menge zugesetzt.

Die Einarbeitung der Glasfasern erfolgt wie von R.Fritsch und G.Fahr in "Kunststoffe" 49 (1959) 543 angegeben. Die verwen-

009852/2239

deten Glasfasern bestehen aus alkaliarmem, wasserbeständigem Glas. Die mittlere Länge der einzelnen Fasern im fertigen Produkt liegt meist unter 10 mm, der mittlere Durchmesser bei 0,0006 bis 0,02 mm. Ihre Menge beträgt je nach Erfordernis 1 bis 50 Gewichtsprozent.

Die erfindungsgemässen Formmassen eignen sich zur Herstellung von selbstverlöschenden Polyamidgegenständen, die z.B. im Bergbau, Fahrzeugbau, Schiffbau oder in der Elektrotechnik Verwendung finden.

Die in den folgenden Beispielen und Vergleichsversuchen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht. Die K-Werte wurden bestimmt nach der Methode von H.Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932) Seite 59.

#### Beispiele und Vergleichsversuche

Glasfaserverstärktes Polyamid-6,6- bzw. Polyamid-6-Granulat wird mit unterschiedlichen Mengen an rotem Phosphor durch Auftrommeln in einem Rollgefäß gemischt. Diese Mischungen werden in einem Doppelschnecken-Extruder vom Typ ZDSK der Firma Werner & Pfleiderer bei einer Temperatur von 270 bis 280°C plastifiziert und als Strang ausgepresst. Der Strang wird durch Durchleiten durch ein Wasserbad abgekühlt, zu einem zylindrischen Granulat zerhackt und dieses getrocknet.

Zur Prüfung des Brandverhaltens werden daraus im Spritzgussverfahren Prüfkörper von 12,5 cm Länge, 1,27 cm Breite und 0,635 cm Dicke hergestellt, in ihrer Länge markiert, definiert nach ASTM D 635-63 eingespannt und das Ende des Prüfkörpers mit der Flamme eines Standard-Bunsenbrenners von 1 cm Durchmesser mit einer Flammenhöhe von 2,5 cm 30 Sekunden lang beflammt. Der Bunsenbrenner wird entfernt und es wird gemessen, wie lange der Prüfkörper weiter brennt (Brennzeit) und bis zu welcher Marke er abbrennt (Brennstrecke).

Die Prüfung der Polyamidkörper (nach ASTM D 635-63) lieferte folgende Ergebnisse:

Polyamid-6 ohne Glasfaser	roter Phosphor	Brennstrecke	Brennzeit
K-Wert:	(%)	(mm)	(sec)
~ 73	0	17	34
	1	13	10
	2	34	113
	3	>100	270
	5	>100	270
	10	>100	280

Polyamid-6 ohne Glasfaser	roter Phosphor	Brennstrecke	Brennzeit
K-Wert:	(%)	(mm)	(sec)
~ 85	0	17	9
	1	> 100	515
	2	>100	349
	3	>100	442
	5	>100	303
	10	>100	316

Polyamid-6 mit 25% Glasfaser	roter Phosphor	Brennstrecke	Brennzeit
K-Wert:	(%)	(mm)	(sec)
~ 81	0	>100	280
	1	>100	283
	2	>100	312
	3	40	90
	5	24	17
	10	23	17

Polyamid-6 mit 25% Glasfaser	roter Phosphor	Brennstrecke	Brennzeit
K-Wert:	(%)	(mm)	(sec)
~ 74	0	>100	530
	1	>100	500
	2	>100	440

Polyamid-6 mit 25% Glasfaser	roter Phosphor	Brennstrecke	Brenn-zeit
K-Wert:	(%)	(mm)	(sec)
~ 74	3	79	400
	5	35	300
	10	6	8

Polyamid-6 mit 25% Glasfaser	roter Phosphor	Brennstrecke	Brenn-zeit
K-Wert:	(%)	(mm)	(sec)
~ 70	0	>100	320
	1	>100	300
	2	>100	260
	3	>100	210
	5	20	16
	10	15	4

Polyamid-6,6 ohne Glasfaser	roter Phosphor	Brennstrecke	Brenn-zeit
K-Wert:	(%)	(mm)	(sec)
~ 73	0	14	10
	1	31	170
	2	33	237
	3	20	198
	5	21	118
	10	15	7

Polyamid-6,6 mit 25% Glasfaser	roter Phosphor	Brenn- strecke	Brenn-zeit
K-Wert:	(%)	(mm)	(sec)
~ 72	0	>100	270
	1	37	158
	2	34	173
	3	24	30
	5	15	3
	10	15	3

Patentanspruch

Selbstverlöschende, glasfaserverstärkte Formmasse auf Basis von Polyamiden, die zu wenigstens 85 % aus

$\text{-NH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO-}$  und/oder

$\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO-}$  Bausteinen

bestehen und zusätzlich Füllstoffe und Farbstoffe enthalten können, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse als Flammschutzmittel 0,5 bis 15 %, vorzugsweise 1 bis 8 % roten Phosphor enthält.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG